

1, 4 ブタンジオールの製造方法

特 願 昭 41-49631
出 願 日 昭 41. 7. 30
発 明 者 森田右穂
名古屋市港区船見町1の1東亜合
成化学工業株式会社研究所内
同 広小路和久
同 所
同 岩井禎典
同 所
同 伊藤博夫
同 所
出 願 人 東亜合成化学工業株式会社
東京都港区西新橋1の14の1
代 表 者 伊知地寧次郎

発明の詳細な説明

本発明は γ -ブチロラクトンから1, 4 ブタンジオールを製造する方法に関するものであり、さらに詳しくは本発明は γ -ブチロラクトンを銅クロム系触媒の存在下に水素で接触還元を行つて高収率で1, 4 ブタンジオールを製造する方法に関するものである。

本発明者は1, 4 ブタンジオールの有利な製造方法につき各種研究を行い現在工業的に安価に大量に製造されている γ -ブチロラクトンより高収率で、純度の高い1, 4 ブタンジオールを製造せんとし種々研究を重ねた結果銅、クロム系の触媒を γ -ブチロラクトンに対し1~20 wt% 使用し、所望によりアルコール、エーテル、飽和炭化水素、水等の溶媒を使用し200℃付近で水素分圧を50~200 atmに保ち約1~2時間接触還元を行うことにより仕込原料 γ -ブチロラクトンに対し反応率90~100 (モル) %、反応消費 γ -ブチロラクトンに対し90~98 (モル) %の高い選択率で1, 4 ブタンジオールを得ることを見出し本発明を完成した。

本発明方法では触媒として銅クロム系の触媒を使用するが具体的には銅とクロムまたは銅とクロム酸化物、あるいはクロムと銅酸化物、または銅酸化物とクロム酸化物、さらには銅クロム酸アンモニウム塩を分解して得られるCuOとCuCr₂O₄と

より成る銅クロム酸化物または特許6200077のごとき方法で得られる銅クロム酸化物等が使用される。また、溶媒は使用しない方が蒸留精製が容易であるが、反応熱除去、希釈剤、触媒分離促進の目的で添加した方が望ましくまた反応速度、収率も高くなる。使用する溶媒は γ -ブチロラクトンならびに1, 4 ブタンジオールと相溶性があるかまたはなく、またこれ等と沸点の差が大きく水を消費せず、触媒や原料、生成物を変質させないものが好適で例えば炭素数が1~4のアルキルアルコール、パラフィン系またはシクロアルカン炭化水素、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン等の鎖状または環状エーテル、アルキレングリコール、水、シクロアルカンノール等が用いられる。

本発明に使用される γ -ブチロラクトンは高純度に精製されたものである必要はなく、触媒毒となる硫黄化合物や大量の有機酸、無機酸を含有していない限り、他の不純物が混在している粗 γ -ブチロラクトン液でも使用しうる。

例えば無水マレイン酸を水素添加して得た未精製の粗 γ -ブチロラクトン液やコハク酸半アルデヒドを水添して得た粗 γ -ブチロラクトン液も全く同様に本発明方法の原料として使用しうる。高い反応速度ならびに高い選択率で γ -ブチロラクトンから1, 4 ブタンジオールを製造するための最適条件は原料 γ -ブチロラクトンの種類、触媒の種類と量、溶媒の有無および種類によつて異なるが、水添温度は200℃ \pm 20℃、水素分圧50~200 atm、水添時間は1~2時間の範囲がよく、反応速度をより一層上げんとして、さらに高温高圧の激しい条件で行うと γ -ブチロラクトンの変質や過水素添加が起き一部はテトラヒドロフラン等にまで水添されて目的物たる1, 4 ブタンジオールの収率が低下する。以下実施例を用いて発明の内容をさらに詳しく説明する。

なお、実施例に記載された%は特に規定のない限りモル%を示す。

実施例 1

内容積1ℓのステンレス製横振り振盪式オートクレーブに市販試薬級の γ -ブチロラクトン(純度98.8%)87g、メタノール260g、日揮化学製銅クロマイト触媒N-203・17.2gを

仕込み水素ガスを初圧70atmで圧入した後振盪しながら、加熱し200℃に達した時、水素を追加してオートクレーブ内圧を150atm（水素分圧約115atm）とし、水素添加が進み内圧が140atmに降下する度に水素を追加圧入しながら、200℃で、1.5時間水添を行った。しかるのち、オートクレーブを水で冷却、残余の水素ガスを放出し水添生成液361g（触媒を含む）を得た。

これを静置して触媒沈降分離後、上澄液をガスクロマトグラフィーで分析した結果本例における未反応アープチロラクトンは4.13g（0.048※

※モル）で1,4ブタンジオールは82.2g（0.913モル）で1,4ブタンジオール生成率は91.3%であつた。

実施例 2

実施例1のメタノールの代りに溶媒として表-1のものを用い、日揮化学製銅クロマト触媒N-203をアープチロラクトンに対し20wt%使用し水素分圧115atm、反応温度200℃で1.5時間接触還元し次のような結果を得た。

なお、溶媒の量はアープチロラクトンに対するwt比である。

表 - 1

溶媒の種類	溶媒の量	アープチロラクトン反応率(%)	1,4ブタンジオール選択率(%)
エタノール	4	96.7	93.6
シクロヘキサン	4	90.0	84.5
テトラヒドロフラン	4	88.5	94.3
1-プロパノール	3.1	92.8	94.0
ジプロピルエーテル	3.0	93.7	93.6
エチレングリコール	3.0	90.5	92.3
なし	—	86.5	83.8

注 触媒N-203は特許200077号の方法で製造されたもの。

実施例 3

実施例1と同じ反応装置を用い、アープチロラクトン（純度98.8%）のメタノール溶液（溶媒/アープチロラクトンwt比=4）を触媒の種類、量を変えて、水素分圧115atm、200℃で

※1.5時間接触還元し次のような結果を得た。

ただし、自家製触媒の場合は、溶媒を使用せず、水素分圧165atm220℃で反応を行った。

なお、触媒量は、アープチロラクトンに対するwt%である。

表 - 2

触媒の種類	触媒量%	アープチロラクトン反応率(%)	1,4ブタンジオール選択率(%)
日揮化学銅クロマイトN-203	20	95.2	95.9
"	10	90.6	96.1
"	1	78.3	93.2
自家製触媒 注1)	5.7	94.5	85.2
ラネーニッケル	1	24.7	5.8
日揮化学安定化ニッケル	1	26.3	4.0

ドラジウム-アスベスト (パラジウムとして)	0.2	1 6.5	1 2.5
---------------------------	-----	-------	-------

注1) アドキンス法に従い、クロム酸銅アンモンを熱分解して製造した触媒

実施例 4

日揮化学製銅クロマイト触媒N-203を触媒として溶媒にメタノールを、原料には純度98.8%の γ -ブチロラクトンを使用した場合の水添温度、水添圧力、水添時間と γ -ブチロラクトンの反応率ならびに※

※1,4ブタンジオールの選択率との関係は以下に示す通りであつた。

なお、溶媒/ γ -ブチロラクトンwt比は4であり、触媒量は γ -ブチロラクトンに対し20wt%である。

表 - 3

水 添 圧 力		水添温度 ℃	水添時間 hr	γ -ブチロラクトン反応率 %	1,4ブタンジオール選択率 %
オートクレーブ内圧 atm	水素分圧 atm				
4 5	1 0	2 0 0	1.5	2 0.0	4 3.0
5 5	2 0	"	"	2 8.7	8 0.1
9 5	6 0	"	"	5 5.8	9 0.5
1 5 0	1 1 5	"	"	9 5.2	9 5.9
2 0 0	1 6 5	"	"	1 0 0	9 8.8
1 5 0	1 4 0	1 0 0	"	1 7.5	2 0.0
"	1 3 0	1 5 0	"	5 2.2	6 1.1
"	1 1 0	2 2 0	"	9 8.8	9 6.3
"	9 5	2 5 0	"	1 0 0	8 2.8
"	1 1 5	2 0 0	0.5	5 5.1	9 6.2
"	"	"	1.0	7 8.2	9 7.5
"	"	"	1.5	9 5.2	9 5.9
"	"	"	2.0	9 7.4	9 3.8
"	"	"	3.0	9 9.0	9 1.4

特許請求の範囲

1 γ -ブチロラクトンを水素ガスで加熱、加圧下で接触還元するに当たり、銅クロム系触媒を用いることを特徴とする1,4ブタンジオールの製造方法。

引用文献

特 公 昭39-4461
Chemical Abstracts Vol 62, No. 4
3 9 2 0